

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-333468

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 C 1/22

1/09

審査請求 未請求 請求項の数1(全31頁)

(21)出願番号 特願平4-165517

(22)出願日 平成4年(1992)6月2日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 御舩 博幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 森村 公保

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 池田 正

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

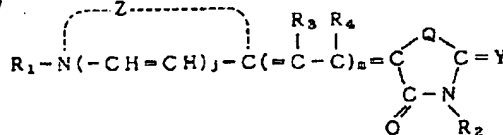
【目的】本発明は、テルル増感とメロシアニン色素により感度が高められた高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【構成】支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料で、該ハロゲン化銀乳剤層が下記一般式(I)で表されるメロシアニン色素の少なくとも1種とテルル増感されたハロゲン化銀乳剤とを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光

材料。式中、Zは5又は6員含窒素環形成原子群、Qは硫黄原子、セレン原子、酸素原子又は=N-R<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、複素環基、アリール基、又は低級脂肪族炭化水素基、R<sub>1</sub>は低級脂肪族炭化水素基、R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>と同意義を表す他、水素原子、アリール基又は複素環基、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子、低級アルキル基、置換アミノ基、又はアリール基、Yは硫黄原子、セレン原子又はイミノ基、Jは0又は1を、mは1～3までの整数。

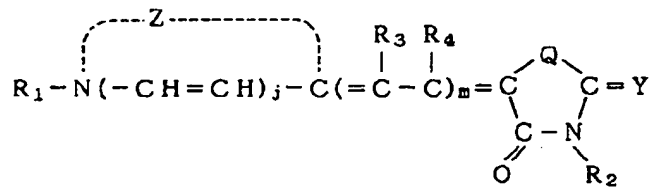
【化1】

一般式(I)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層が下記「化1」（一般式（I））



一般式（I）中、Zは5または6員含窒素複素環形式原子群を表わす。Qは、硫黄原子、セレン原子、酸素原子または $=N-R_5$ を表す。R<sub>5</sub>は水素原子、複素環基、アリール基、または不飽和結合を有していても炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子及び窒素原子を含んでいても良い低級脂肪族炭化水素基を表す。R<sub>1</sub>は不飽和結合を有していても炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子及び窒素原子を含んでいても良い低級脂肪族炭化水素基を表す。R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>と同意義を表すほか、水素原子、アリール基または複素環基を表す。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、環状構造をとっても良い置換アミノ基、またはアリール基を表す。また、mが2以上である場合にはR<sub>3</sub>と最近接のR<sub>3</sub>または/及びR<sub>4</sub>と最近接のR<sub>4</sub>とが連結して5または6員環を形成しても良い。Yは硫黄原子、セレン原子またはイミノ基を表す。jは0または1を表す。mは1から3までの整数を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に、テルル増感とメロシアン色素により感度が高められたハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハロゲン化銀写真感光材料における高感度、優れた粒状性や高い鮮鋭度、更に、現像進行等を早めた迅速処理等々への所望はますます強い。

【0003】 通常ハロゲン化銀写真乳剤は、増感色素を用い、ハロゲン化銀自体は吸収をもたない緑、赤、赤外といった波長域まで写真感度をもつように分光増感される。

【0004】 この分光感度を増すため、増感色素の使用量を増すことがよく行なわれるが、使用量を増すと、同時に色素による現像抑制、潜像分散、または色素正孔による光電子の無効化や潜像漂白等によるとみられている固有波長域の感度の低下いわゆる固有減感が大きくなり、その結果として分光感度が頭打ちになり増感しなくなる。

【0005】 またハロゲン化銀写真感光材料に使用するハロゲン化銀乳剤は、通常、所望の感度、階調等を得る

で表わされるメロシアン色素の少なくとも1種とテルル増感されたハロゲン化銀乳剤とを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

ために各種の化学物質を用いて化学増感が施される。

【0006】 その具体的方法としては、還元剤を用いた還元増感、金などを用いた貴金属増感に加えてカルコゲン増感があり、それらを単独、または組み合わせて用いている。カルコゲン増感とは、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感の総称であるが、硫黄増感やセレン増感がこれまで非常によく詳細に検討されてきたのに対し、テルル増感はあまり知られていない。即ち、テルル増感法およびテルル増感剤に関しては米国特許第1,623,499号、同3,320,069号、同3,772,031号、同3,531,289号、同3,655,394号、同4,704,349号、英国特許第235,211号、同1,121,496号、同1,295,462号、同1,396,696号、同2,160,993号、カナダ特許第800,958号、特開昭61-67845号等に一般的には開示されているものの詳細でかつ具体的なテルル増感についての記載は、英国特許第1,295,462号、同1,396,696号とカナダ特許第800,958号ぐらいしか知られておらず、テルル増感した乳剤に色素を用いることは例えば米国特許第3,655,394号などで示唆がされているものの具体的な記載は全くない。本発明のような増感色素を用いたときの具体的な効果についてはまったく知られていなかったといえる。

【0007】 分光増感性が大きい、同時に多量の色素による固有増感が大きい本発明の色素（一般式（I）のもの）については、その固有減感をへらし、分光感度を安定に向上させる技術の開発が熱望されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的の第1は、分光感度の高いハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0009】 目的の第2は、迅速処理に適した高感度に安定な分光増感されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

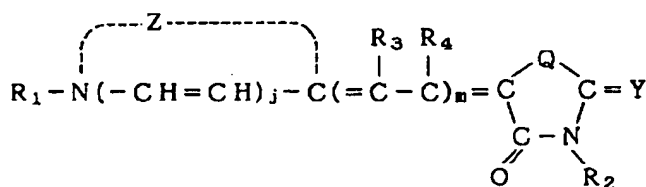
【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の諸目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層が下記「化2」（一般式（I））で表わされるメロシ

アニン色素の少なくとも1種とテルル増感されたハロゲン化銀乳剤とを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

【0011】

【化2】



式中、Zは5または6員含窒素複素環形成原子群を表す。

【0012】Qは、硫黄原子、セレン原子、酸素原子または=N-R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は水素原子、複素環基、アリール基、または不飽和結合を有していても炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子及び窒素原子を含んでいても良い低級脂肪族炭化水素基を表す。

【0013】R<sub>1</sub>は不飽和結合を有していても炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子及び窒素原子を含んでいても良い低級脂肪族炭化水素基を表す。

【0014】R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>と同意義を表すほか、水素原子、アリール基または複素環基を表す。

【0015】R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、環状構造をとっても良い置換アミノ基、またはアリール基を表す。また、mが2以上である場合にはR<sub>3</sub>と最近接のR<sub>3</sub>または/及びR<sub>4</sub>と最近接のR<sub>4</sub>とが連結して5または6員環を形成しても良い。

【0016】Yは硫黄原子、セレン原子またはイミノ基を表す。

【0017】Jは0または1を表す。mは1から3までの整数を表す。

【0018】実施例で示すように、従来よく知られた硫黄増感やセレン増感に比べて、テルル増感を施すことで、本発明の色素による固有減感が著しく小さくなり、そのために高い分光感度が得られ、かつ経時での感度変化が極めて小さいという結果は驚くべき予想外のものではあった。

【0019】また、一般式(1)でmが0に相当する色素では、従来の硫黄増感などに比べ、テルル増感との組合せで目立った分光感度の改善は見られないが、mが1、2や3の色素ではテルル増感により、分光感度の改善が顕著に見られるという好ましい結果が得られた、本発明の効果は、一般式(1)でmが1より2、2よりは3の化学物の方がより大きく発現される。

【0020】一般式(1)の化合物の詳細な説明を行なう。

【0021】前記のZが表す5または6員含窒素複素環核の好ましい複素環核としては、チアゾリジン、4-チアゾリン、ベンゾチアゾリン、ナフトチアゾリン、ジヒドロナフト-4-チアゾリン、セレナゾリジン、4-セ

レナゾリン、ベンゾセレナゾリン、ナフトセレナゾリン、ジヒドロナフト-4-セレナゾリン、オキサゾリジン、4-オキサゾリン、ベンズオキサゾリン、ナフトオキサゾリン、ベンズイミダゾリン、ナフトイミダゾリン、1,2-ジヒドロピリジン、1,4-ジヒドロピリジン、1,2-ジヒドロキノリン、1,4-ジヒドロキノリン、イミダゾロ[4,5-b]キノキサリン、ピロリジニン、ピロリン、または3,3-ジアルキルインドリン等が挙げられ、より好ましい複素環核としては、チアゾリジン、4-チアゾリン、ベンゾチアゾリン、ナフトチアゾリン、ジヒドロナフト-4-チアゾリン、セレナゾリジン、4-セレナゾリン、ベンゾセレナゾリン、ナフトセレナゾリン、ジヒドロナフト-4-セレナゾリン、オキサゾリジン、4-オキサゾリン、ベンズオキサゾリン、ナフトオキサゾリン、ベンズイミダゾリン、ナフトイミダゾリン、1,2-ジヒドロピリジン、1,4-ジヒドロピリジン等の複素環核を表す場合である。

【0022】前記のZが表す含窒素複素環核は同種または異種の置換基を一個以上有していてもよい。かかる置換基の好ましい例としては、低級アルキル基(分岐していても更に置換基(例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基等)を有していてもよい。より好ましくは総炭素数8以下のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、ブチル、クロロエチル、トリフルオロメチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、ヒドロキシ、ベンジル、カルボキシプロピル、メトキシエチル、エチルチオエチル、エトキシカルボニルエチルが挙げられる。)低級アルコキシ基(更に置換基を有していてもよい。置換基の例としては前記アルキル基の置換基の例としては前記アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じ置換基等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルコキシ基で、例えばメトキシ、エトキシ、ペンチルオキシ、エトキシメトキシ、メチルチオエトキシ、フェノキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、クロロプロポキシが挙げられる。)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基(例えば、フェニル、トリル、アニシル、クロロフェニル、カルボキシフェニル)、アリールオキシ基(例えば、トリルオキシ、アニシルオキシ、フェノキシ、クロロフェノキシ)、アリールチオ基(例え

ば、トリルチオ、クロロフェニルチオ、フェニルチオ)、低級アルキルチオ基(更に置換されていてもよく置換基の例としては、前記低級アルキル基の置換基の例として挙げたもの等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、ヒドロキシエチルチオ、カルボキシエチルチオ、クロロエチルチオ、ベンジルチオ)、アシルアミノ基(より好ましくは総炭素数8以下のアシルアミノ基、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、アシル基(より好ましくは総炭素数8以下のアシル基、例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、及びシアノ基等が挙げられる。

【0023】また、前記の $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_5$ が表す低級脂肪族炭化水素基は総炭素数12以下がより好ましい。 $R_3$ 及び $R_4$ が表す低級アルキル基は総炭素数10以下が好ましく、総炭素数7以下がより好ましい。

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ が表すアリール基、及び、 $R_2$ 及び $R_5$ が表す複素環基は総炭素数8以下の単環性基がより好ましい。

【0024】 $R_1$ が表す低級脂肪族炭化水素基、 $R_2$ が表す低級脂肪族炭化水素基、アリール基または複素環基、 $R_3$ 及び $R_4$ が表す低級アルキル基、アミノ基またはアリール基、及び $R_5$ が表す複素環基、アリール基及び低級脂肪族炭化水素基は更に一個以上の同種でも異種でもよい置換基を有していても良い。かかる置換基の例としては、例えば、低級アルキル基(分岐していても更に置換基(例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、単環アリール基、単環アリールオキシ基、単環アリールチオ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基等)を有していても良い。より好ましくは、総炭素数8以下のアルキル基、例えば、メチル、エチル、ブチル、クロロエチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、トルフルオロメチル、ヒドロキシ、ベンジル、カルボキシプロピル、メトキシエチル、エチルチオエチル、エトキシカルボニルエチル、フルフリル、ピリジルメチルが挙げられる。)低級アルコキシ基(更に置換基を有していても良い。置換基の例としては前記アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じ置換基等が挙げられる。より好ましくは、総炭素数8以下のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、ペンチルオキシ、エトキシメトキシ、メチルチオエトキシ、フェノキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、クロロプロポキシが挙げられる。)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基(例えば、フェニル、トリル、アニシル、クロロフェニル、カルボキシフェニル、スルホフェニル)、アリールオキシ基(例えば、トリルオキ

シ、アニシルオキシ、フェノキシ、クロロフェノキシ)、アリールチオ基(例えば、トリルチオ、クロロフェニルチオ、フェニルチオ)、低級アルキルチオ基(更に置換基を有していても良く、置換基の例としては前記低級アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じ置換基等が挙げられる。より好ましくは、総炭素数8以下のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ヒドロキシエチルチオ、カルボキシエチルチオ、クロロエチルチオ、ベンジルチオ)、アシルアミノ基(より好ましくは、総炭素数8以下のアシルアミノ基で、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは、総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基で、例えば、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、アシル基(より好ましくは、総炭素数8以下のアシル基で、例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルホ基またはその塩基、複素環基(例えば、フリル、チェニル、ピリジル、テトラヒドロフリル)、シアノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル)が挙げられる。

【0025】また、前記Yが表すイミノ基は低級アルキル基(より好ましくは炭素数6以下のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、ヘキシルが挙げられる。)または置換されていても良いフェニル基(例えば、フェニル、トリル、アニシル、クロロフェニル)で置換されていても良い。

【0026】前述の $R_1$ が表す置換基のより好ましい具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、アリル基、ベンチル基、ヘキシル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、フェネチル基、トリルエチル基、スルホフェネチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、カルバモイルエチル基、ヒドロキシエチル基、2, 3-ヒドロキシプロピル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、メチルスルホニルアミノエチル基、メチルスルホニルアミノカルボニルメチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシメチルアミノカルボニルメチル基、カルボキシメチルアミノエチル基、エトキシカルボニルメチル基、スモホエチル基、2-クロロ-3-スルホプロピル基、3-スルホプロピル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-(2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ)エチル基または2-[2-(3-スルホプロピルオキシ)エトキシ]エチル基が挙げられる。

【0027】前述の $R_2$ が表す置換基のより好ましい具体例としては、例えば、前述の $R_1$ のより好ましい具体例として挙げた置換基のほか、フェニル基、トリル基、

アニシル基、カルボキシフェニル基、エトキシカルボキシフェニル基、スルホフェニル基、2-メチル-4-スルホフェニル基、4-メチル-3-スルホフェニル基、フルフリル基、2-フリル基、2-チエニル基、テトラヒドロフリル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、5-メチル-2-ピリジン基、が挙げられる。

【0028】また、前記 $R_3$ 及び $R_4$ が表す基のより好ましい具体例としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、4-エトキシカルボニル-1-ピペラジニル基、のほか、 $m$ が2以上である場合には更に $R_3$ と異なった最近接の $R_3$ 、及び $R_4$ と異なった最近接の $R_4$ が、各々連結する場合も好ましくはそれらのより好ましい具体例としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、2-フェニルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、が挙げられる。

【0029】 $R_5$ が表す基のより好ましい具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、メトキシ

エチル基、エトキシエチル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、トリル基、カルボキシフェニル基、フェネチル基、トリルエチル基、カルバモイルエチル基、ヒドロキシエチル基、2, 3-ヒドロキシプロピル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-(2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ)エチル基、メチルスルホニルアミノエチル基、メチルスルホニルアミノカルボニルメチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシメチルアミノカルボニルメチル基、カルボキシメチルアミノエチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、5-メチル-2-ピリジル基が挙げられる。

【0030】また、前述の $Y$ は硫黄原子またはセレン原子であることが好ましく、さらに硫黄原子であることがより好ましい。

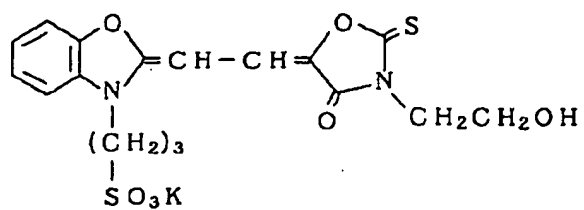
【0031】 $m$ は2以下であることがより好ましい。

【0032】一般式(I)の化合物の具体例としては、下記「化3」～「化8」に示す化合物が挙げられる。

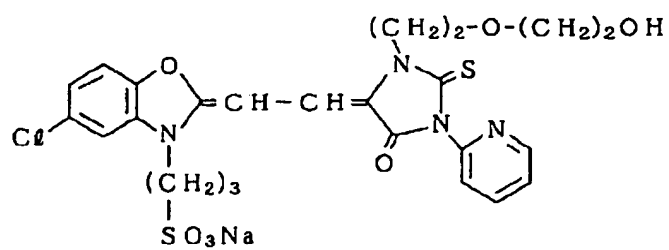
【0033】

【化3】

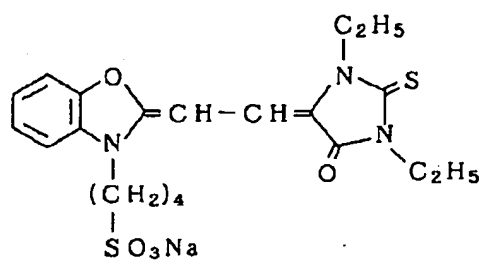
(1-1)



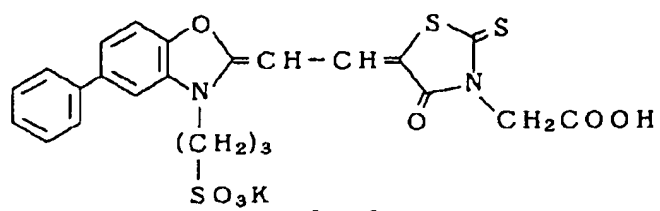
(1-2)



(1-3)



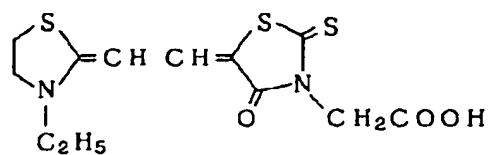
(1-4)



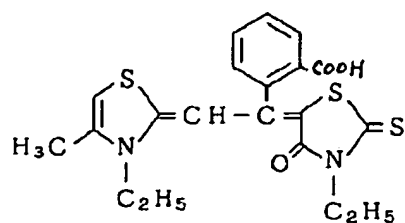
【0034】

【化4】

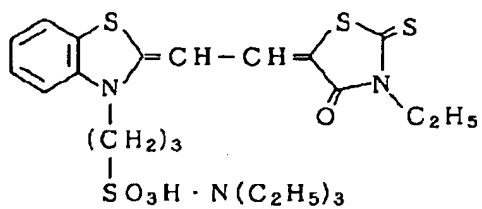
(1-5)



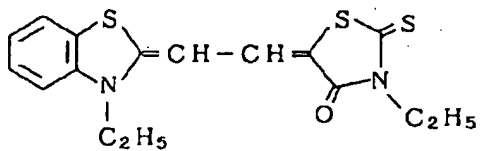
(1-6)



(1-7)



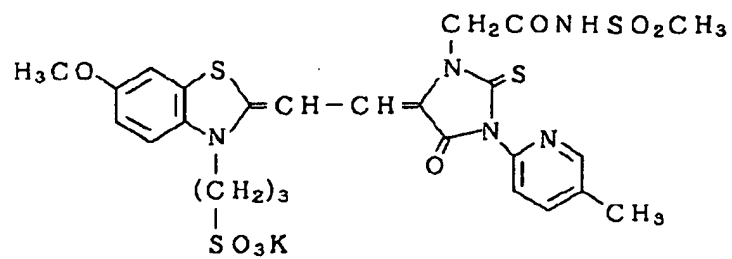
(1-8)



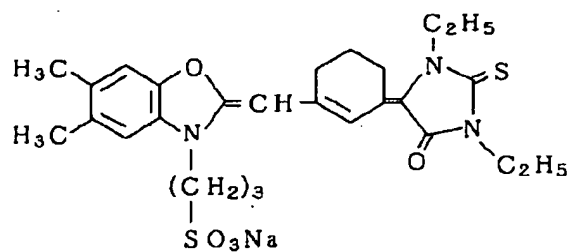
[0035]

[化5]

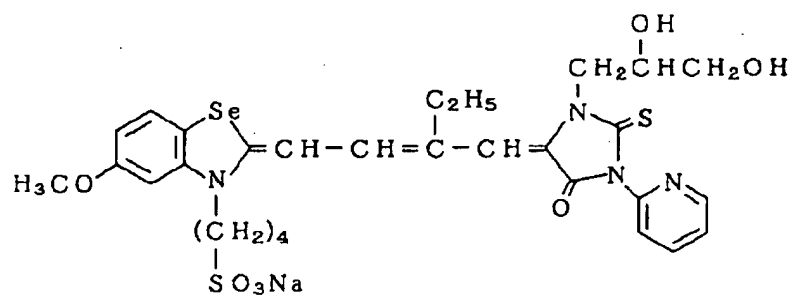
(1-9)



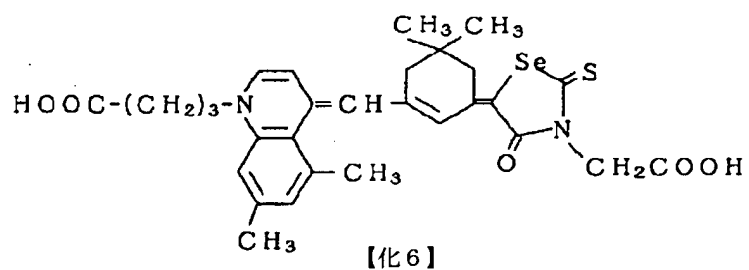
(1-10)



(1-11)



(1-12)

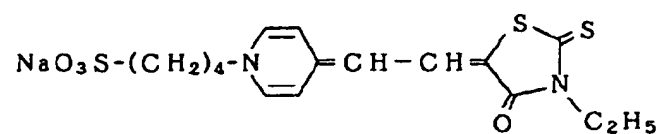


[0036]

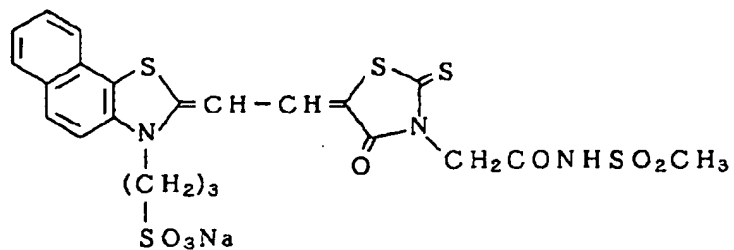
【化6】



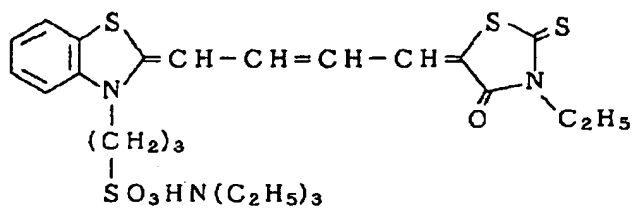
(I-13)



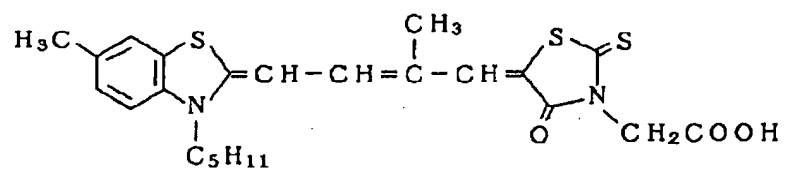
(I-14)



(I-15)



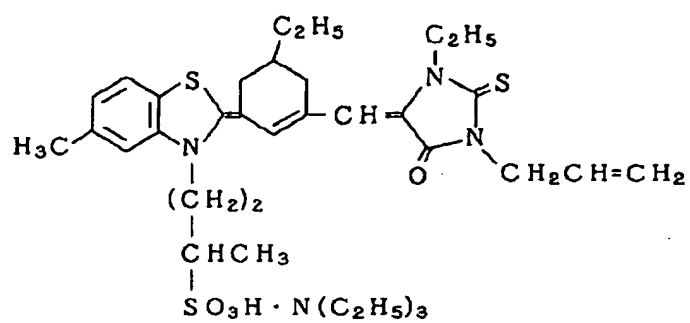
(I-16)



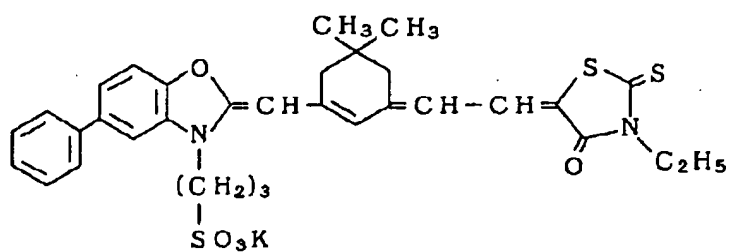
[0037]

[化7]

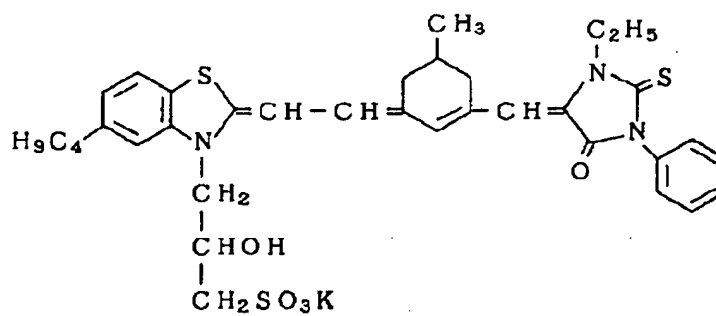
( 1 - 1 7 )



( 1 - 1 8 )



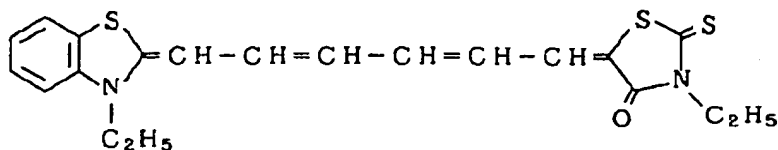
( 1 - 1 9 )



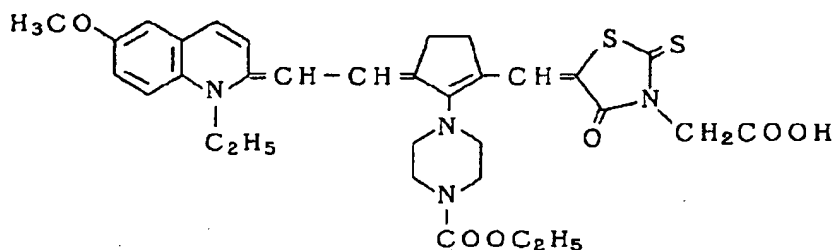
【0038】

【化8】

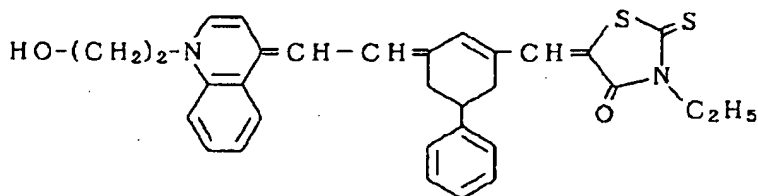
(1-20)



(1-21)



(1-22)



本発明に用いる一般式(I)で表される分光増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、或いは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0039】また、米国特許第3, 469, 987号明細書等に記載のごとき、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24, 185号等に記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23, 389号、特公昭4

4-27, 555号、特公昭57-22, 091号等に記載されているごとき、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許3, 822, 135号、同4, 006, 025号明細書等に記載のごとき、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102, 733号、特開昭58-105, 141号に記載のごとき、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74, 624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いる事も出来る。

【0040】また、溶解に超音波を使用することも出来る。

【0041】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事

が認められている乳剤調製の如何なる工程中であつてもよい。例えば、米国特許第2, 735, 766号、同3, 628, 960号、同4, 183, 756号、同4, 225, 666号、特開昭58-184, 142号、特開昭60-196, 749号の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、例えば特開昭58-113, 920号の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、例えば米国特許第4, 225, 666号、特開昭58-7, 629号の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0042】本発明の一般式(I)の化合物の添加量としては任意の量が選べるが、ハロゲン化銀モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-6}$ ~ $5 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは $10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-3}$ モルであり、ハロゲン化銀粒子表面の5%以上100%以下の被覆に相当する量が好ましい。

【0043】また、一般式(I)の化合物を2種以上組合せて用いるのも好ましい。

【0044】本発明で用いられるテルル増感剤としては、例えば米国特許第1, 623, 499号、同3, 320, 069号、同3, 772, 031号、英国特許第235, 211号、同1, 121, 496号、同1, 295, 462号、同1, 396, 696号、カナダ特許第800, 958号、特願平2-333819号、同3-53693号、同3-131598号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.) 635 (1980)、ibid 1102 (1979)、ibid 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J. Chem. Soc. Perkin Trans), 1, 2191 (1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds), Vol 1 (1986)、同Vol 2 (1987)に記載の化合物を用いることが好ましい。

【0045】具体的なテルル増感剤としては、コロイド状テルル、テルロ尿素類(例えばアリルテルロ尿素、

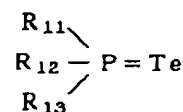
N, N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N', N'-ジメチルテルロ尿素、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)、イソテルロシアナート類(例えばアリルイソテルロシアナート)、テルロケトン類(例えばテルロアセトフェノン)、テルロアミド類(例えばテルロアセトアミド、N, N-ジメチルテルロベンズアミド)、テルロヒドラジド(例えばN, N', N'-トリメチルテルロベンズヒドラジド)、テルロエステル(例えばt-ブチル-t-ヘキシルテルロエステル)、ホスフィンテルリド類(例えばトルブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド、ブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えばビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ジエチルカルバモイルテルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、(ジ)テルリド類、他のテルル化合物(例えば英国特許第1, 295, 462号記載の負電荷のテルライドイオン含有ゼラチン、ポタシウムテルリド、ポタシウムテルロシアネート、テルロペンタチオネートナトリウム塩、アリルテルロシアネート)等があげられる。

【0046】これらのテルル化合物のうち、好ましくは以下の一般式(II) (「化9」)、一般式(III) (「化10」)および一般式(IV) (「化11」)があげられる。  
一般式(I I)

【0047】

【化9】

一般式(II)



式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{13}$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $OR_{14}$ 、 $NR_{15}$  ( $R_{16}$ )、 $SR_{17}$ 、 $OSiR_{18}$  ( $R_{19}$ ) ( $R_{20}$ )、Xまたは水素原子を表す。 $R_{14}$ および $R_{17}$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子またはカチオンを表し、 $R_{15}$ および $R_{16}$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ および $R_{20}$ は脂肪族基を表し、Xはハロゲン原子を表す。

【0048】次に一般式(II)について詳細に説明する。

【0049】一般式(II)において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ および $R_{20}$ で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであつて、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状の

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては、例えばメチル、エチル、*n*-ブロピル、イソブロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル、プロパルギル、3-ペンチニル、ベンジル、フェネチルがあげられる。

【0050】一般式(I I)において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ および $R_{17}$ で表される芳香族基は好ましくは炭素数6~30のものであって、特に炭素数6~20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチルがあげられる。

【0051】一般式(I I)において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ および $R_{17}$ で表される複素環基は窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3~10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基である。これらは単環であってもよいし、さらに他の芳香環もしくは複素環と縮合環を形成してもよい。複素環基としては、好ましくは5~6員環の芳香族複素環基であり、例えばピリジル基、フリル基、チエニル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基があげられる。

【0052】一般式(I I)において、 $R_{14}$ および $R_{17}$ で表されるカチオンはアルカリ金属、アンモニウムを表す。

【0053】一般式(I I)においてXで表されるハロゲン原子は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子および沃素原子を表す。

【0054】また、この脂肪族基、芳香族基および複素環基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものがあげられる。

【0055】代表的な置換基としては例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイネ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、ニトロ基、およびヘテロ環基があげられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。

【0056】置換基が2つ以上あるときは同じでも異なっているてもよい。

【0057】 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ は互いに結合してリン原子と一諸に環を形成してもよく、また、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ は結合して含窒素複素環を形成してもよい。

【0058】一般式(I I)中、好ましくは $R_{11}$ 、 $R_{12}$

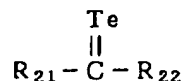
および $R_{13}$ は脂肪族基または芳香族基を表し、より好ましくはアルキル基または芳香族基を表す。

一般式(I I I)

【0059】

【化10】

一般式(III)



式中、 $R_{21}$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基または-N $R_{23}$ ( $R_{24}$ )を表し、 $R_{22}$ は-N $R_{25}$ ( $R_{26}$ )、-N( $R_{27}$ )N( $R_{28}$ ) $R_{29}$ または-OR $_{30}$ を表す。 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ および $R_{30}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアシル基を表す。ここで $R_{21}$ と $R_{25}$ 、 $R_{21}$ と $R_{27}$ 、 $R_{21}$ と $R_{28}$ 、 $R_{21}$ と $R_{30}$ 、 $R_{23}$ と $R_{25}$ 、 $R_{23}$ と $R_{27}$ 、 $R_{23}$ と $R_{28}$ および $R_{23}$ と $R_{30}$ は結合して環を形成してもよい。

【0060】次に一般式(I I I)について詳細に説明する。

【0061】一般式(I I I)において、 $R_{21}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、および $R_{30}$ で表される脂肪族基、芳香族基および複素環基は一般式(I I)と同意義を表す。

【0062】一般式(I I I)において、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ および $R_{30}$ で表されるアシル基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖または分岐のアシル基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイル、デカノイルがあげられる。

【0063】ここで $R_{21}$ と $R_{25}$ 、 $R_{21}$ と $R_{27}$ 、 $R_{21}$ と $R_{28}$ 、 $R_{21}$ と $R_{30}$ 、 $R_{23}$ と $R_{25}$ 、 $R_{23}$ と $R_{27}$ 、 $R_{23}$ と $R_{28}$ および $R_{23}$ と $R_{30}$ が結合して環を形成する場合は例えばアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはアルケニレン基があげられる。

【0064】また、この脂肪族基、芳香族基および複素環基は一般式(I I)であげた置換基で置換されていてもよい。

【0065】一般式(I I I)中、好ましくは $R_{21}$ は脂肪族基、芳香族基または-N $R_{23}$ ( $R_{24}$ )を表し、 $R_{22}$ は-N $R_{25}$ ( $R_{26}$ )を表す。 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ および $R_{26}$ は脂肪族基または芳香族基を表す。

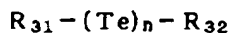
【0066】一般式(I I I)中、より好ましくは $R_{21}$ は芳香族基または-N $R_{23}$ ( $R_{24}$ )を表し、 $R_{22}$ は-N $R_{25}$ ( $R_{26}$ )を表す。 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ および $R_{26}$ はアルキル基または芳香族基を表す。ここで、 $R_{21}$ と $R_{25}$ および $R_{23}$ と $R_{25}$ はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはアルケニレン基を介して環を形成することもより好ましい。

一般式(I V)

【0067】

【化11】

一般式 (IV)



式中、 $R_{31}$ および $R_{32}$ は同じであっても異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-(C=Y')$   $-R_{33}$ を表す。 $R_{33}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $NR_{34}$  ( $R_{35}$ )、 $OR_{36}$ または $SR_{37}$ を表し、 $Y'$ は酸素原子、硫黄原子または $NR_{38}$ を表す。 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ および $R_{38}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $n$ は1または2を表す。

【0068】次に一般式 (IV) について詳細に説明する。

【0069】一般式 (IV) において $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ および $R_{38}$ で表される脂肪族基、芳香族基または複素環基は一般式 (I I) の各々と同意義を表す。

【0070】また、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ および $R_{38}$ で表される脂肪族基、芳香族基または複素環基は一般式 (I I) であげた置換基で置換されていてもよい。

【0071】ここで、 $R_{31}$ と $R_{32}$ 、および $R_{34}$ と $R_{35}$ は結合して環を形成してもよい。

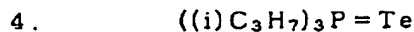
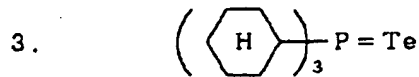
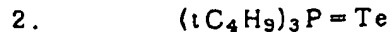
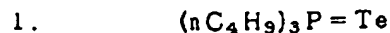
【0072】一般式 (IV) 中、好ましくは $R_{31}$ および $R_{32}$ は複素環基または $-(C=Y')$   $-R_{33}$ を表す。 $R_{33}$ は $NR_{34}$  ( $R_{35}$ ) または $OR_{36}$ を表し、 $Y'$ は酸素原子を表わす。 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ および $R_{36}$ は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。

【0073】一般式 (IV) 中、より好ましくは $R_{31}$ および $R_{32}$ は $-(C=Y')$   $-R_{33}$ を表す。 $R_{33}$ は $NR_{34}$  ( $R_{35}$ ) を表し、 $Y'$ は酸素原子を表わす。 $R_{34}$ および $R_{35}$ は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。

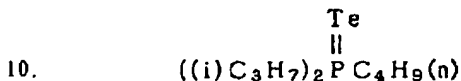
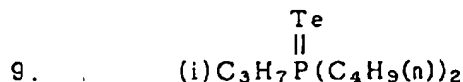
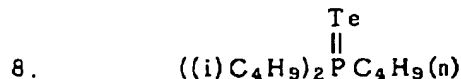
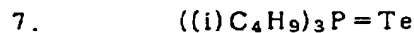
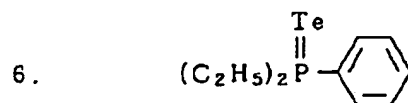
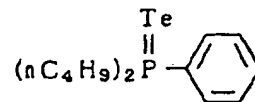
【0074】以下に示す本発明の一般式 (I I) 、 (I I I) および (IV) で表される化合物の具体例 (下記「化12」～「化24」) を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0075】

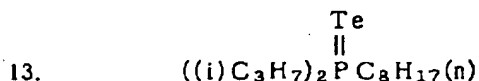
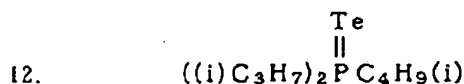
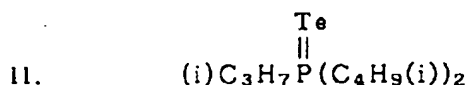
【化12】



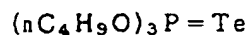
5. 【0076】  
【化13】



【0077】  
【化14】

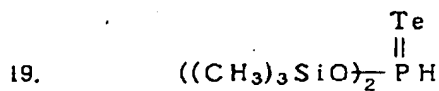
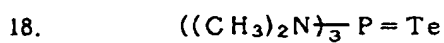
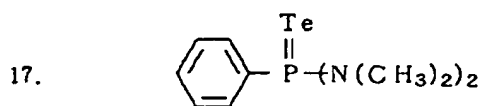
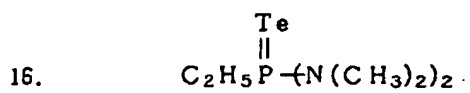


15. 【0078】  
【化15】



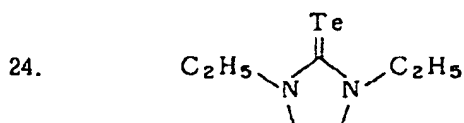
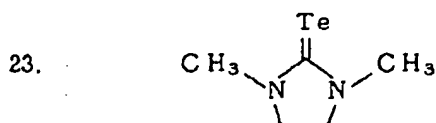
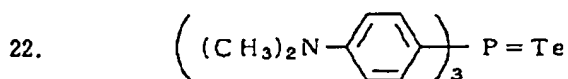
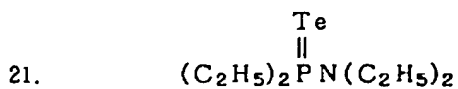
【0081】

【化18】



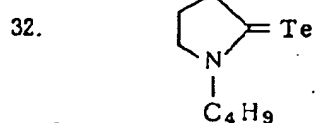
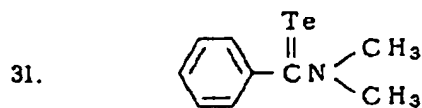
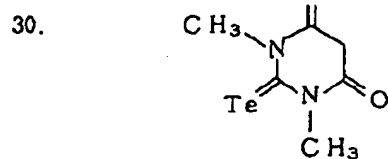
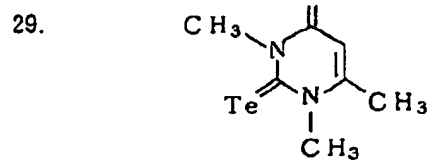
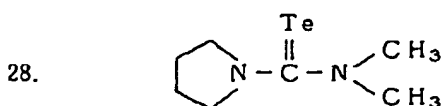
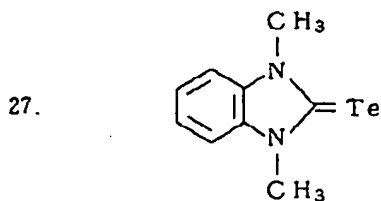
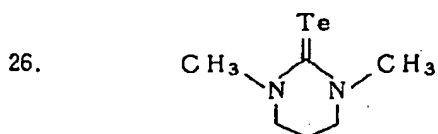
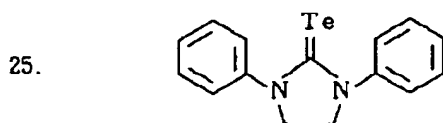
【0079】

【化16】



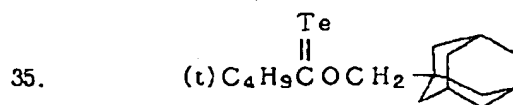
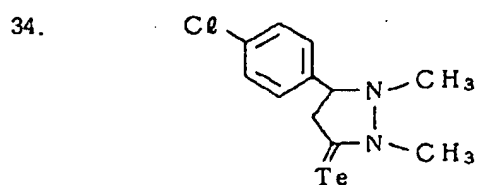
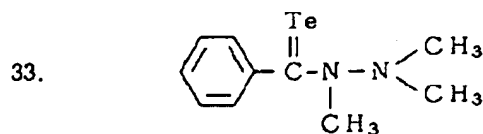
【0080】

【化17】



【0082】

【化19】



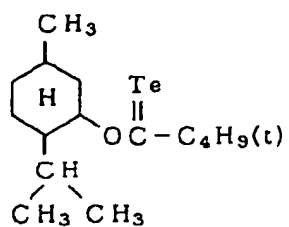
【0083】

【化20】

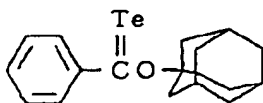
【0085】

【化22】

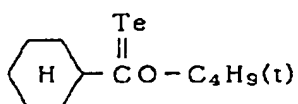
36.



37.



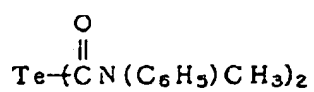
38.



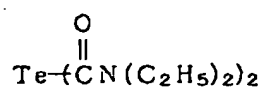
【0084】

【化21】

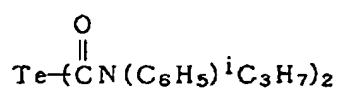
39.



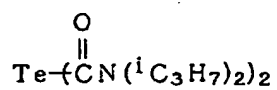
40.



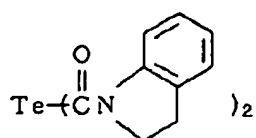
41.



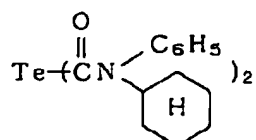
42.



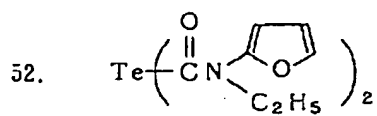
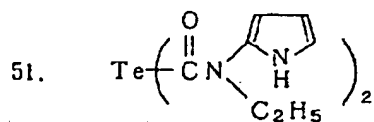
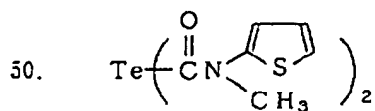
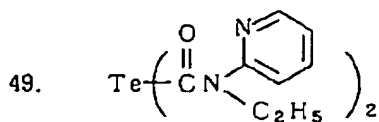
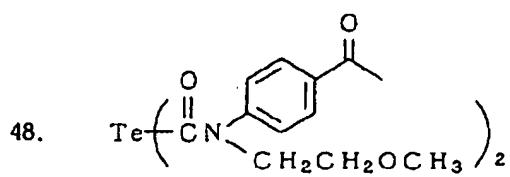
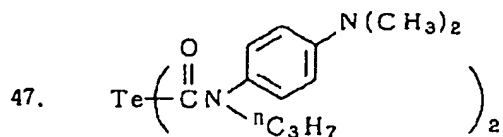
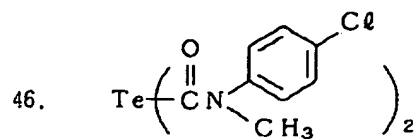
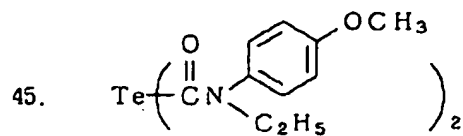
43.



44.

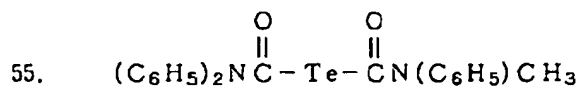
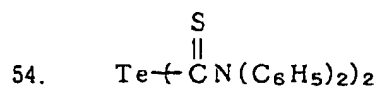
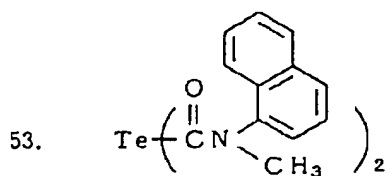




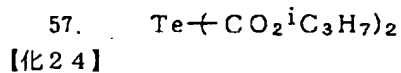
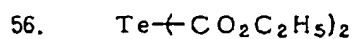


【0086】

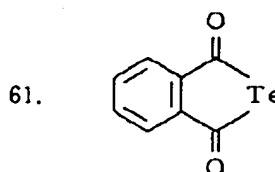
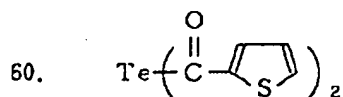
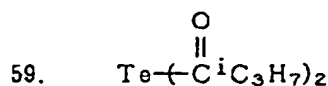
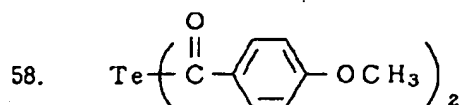
【化23】



【0087】



【化24】



本発明で用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀乳剤粒子表面又は粒子内部に、増感核となると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。

【0088】ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については、以下の試験ができる。

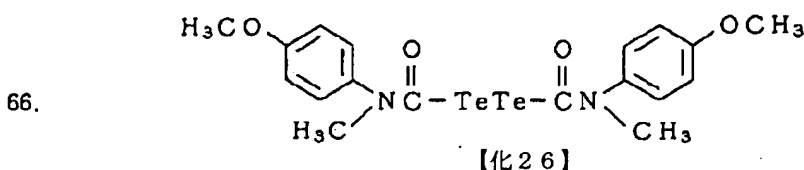
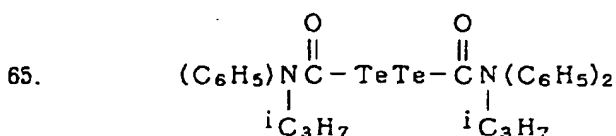
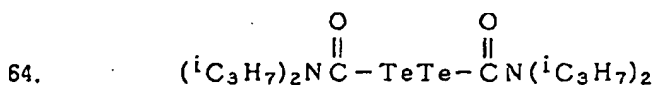
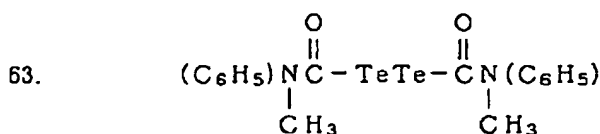
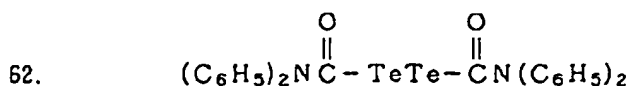
【0089】多量添加（例えば、 $1 \times 10^{-3}$ モル/モル Ag）すると、生成したテルル化銀が可視域に吸収をもつ。従って、硫黄増感剤について、E. Moisar が *Journal of Photographic Science*, 14巻、181頁（1966年）や、同16巻、102頁（1968年）に記載された方法を適用できる。ハロゲン化銀乳剤中での生成硫化銀量を、可視域（520nm）での乳剤の無限反射率（infinite reflectivity）から、Kubelka-Munkの式を用いて求めたのと同様の方法で、相対的なテルル化銀生成速度を簡便に求めることができる。また、この反応は、見かけ上一次反応に近いので、擬一次反応速度定数も求めることができる。例えば、平均粒子径0.5 $\mu\text{m}$ の臭化銀8面体乳剤（1kg乳剤中にAgBr 0.75モル、ゼラチン80gを含有）をpH=6.3、pAg=8.3に保ちつつ50℃に保温し、有機溶剤（メタノールなど）に溶解したテルル化合物を $1 \times 10^{-3}$ モル/モルAg添加する。積分球をもつ分光光度計で1cm厚みのセルに乳剤を入れ、ブランクの乳剤を参照にして520nmでの反射率（R）を時間を追って測定していく。反射率をKubelka-Mu-

nkの式 $(1-R)^2 / 2R$ に代入してその値の変化から擬一次反応速度定数 $k$ （ $\text{min}^{-1}$ ）を求める。テルル化銀を生成しなければ常に $R=1$ のためKubelka-Munkの値はテルル化合物のない時と同じ0のままである。このテスト法と全く同一条件での見かけの一次反応速度定数 $k$ が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^0 \text{ min}^{-1}$ の化合物が好ましい。

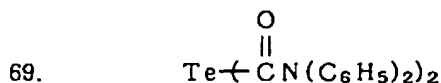
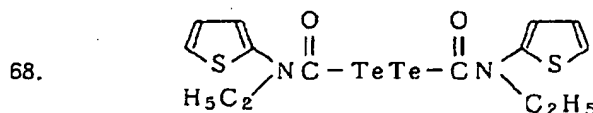
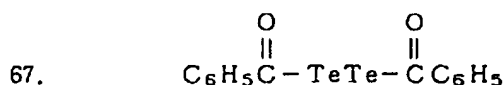
【0090】また、可視域の吸収が検出しにくいより少量の添加量域では、生成したテルル化銀を未反応テルル増感剤から分離し定量できる。例えば、ハロゲン塩水溶液や、水溶性メルカプト化合物の水溶液などへの浸漬で分離したあと、原子吸収法などにより、微量のTeを定量分析する。この反応速度は、化合物の種類は勿論のこと被検乳剤のハロゲン化銀組成、試験する温度、pAgやpHなどで数ケタの範囲で大きく変動する。本発明で好ましく用いられるテルル増感剤は、用いようとするハロゲン組成、晶癖を有する具体的なハロゲン化銀乳剤に対してテルル化銀を生成しうる化合物である。総括的に言えば、臭化銀乳剤に対して、温度40～95℃、pH3～10、またはpAg6～11のいずれかに範囲で、テルル化銀を生成しうる化合物が本発明に対して好ましく用いられ、この範囲で、上記テスト法による擬一次反応速度定数 $k$ が、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ の範囲に入る化合物がテルル増感剤としてより好ましい。

【0091】

【化25】



【0092】



本発明の一般式 (II)、(III)、(IV) で表される化合物は既に知られている方法に準じて合成することができる。

【0093】例えばジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ (J. Chem. Soc. (A)) 1969, 2927; ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー (J. Organomet. Chem.) 4, 320 (1965); *ibid*, 1, 200 (1963); *ibid*, 113, C35 (1976); フォスフォラス・サルファー (Phosphorus Sulfur) 15, 155 (1983); ヘミッシェ・ベリヒテ (Chem. Ber.) 109, 2996 (1976); ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ・ケミカル・コミュニケーション (J. Chem. Soc. Chem. Commun.) 635 (1980); *ibid*, 1102 (1979); *ibid*, 645 (1979); *ibid*, 820 (1987); ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティーパーキン・トランザクション (J. Chem. Soc. Perkin.

Trans.) 1, 2191 (1980); S. パタイ (S. Patei) 編, ザ・ケミストリー・オブ・オルガノ・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organo Selenium and Tellurium Compounds) 2巻の216~267 (1987)、テトラヘドロン・レターズ (Tetrahedron Letters) 31, 3587 (1990)、ジャーナル・オブ・ケミカル・リサーチ, シノプシズ (J. Chem. Res., Synopses) 2, 56 (1990)、プレタン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ・オブ・ジャパン (Bull. Chem. Soc. Japan) 62, 2117 (1989)、*ibid*, 60, 771 (1987)、ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー (J. Organometallic Chem.) 338, 9 (1988)、*ibid*, 306, C36 (1986)、日本化学会誌7巻, 1475 (1987)、ツァイトシュリフト・フュアー・ヘミー (Zeitschrift Chemi

e) 26, 179 (1986)、ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters) 3, 475 (1987)、インディアン・ジャーナル・オブ・ケミストリー (Indian Journal of Chemistry, Section A) 25A, 57 (1986)、アングバンテ・ヘミー (Angewandte Chemie) 97, 1051 (1985)、スペクトロキミカ・アクタ (Spectrochimica Acta, Part A) 38A, 185 (1982)、オーガニック・プレパレーション・アンド・プロセディア・インターナショナル (Organic Preparations and Procedures International) 10, 289 (1978)、オルガノメタリックス (Organometallics) 1, 470 (1982) に記載の方法で合成することができる。

【0094】これらの本発明で用いるテルル増感法の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当り $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $5 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。

【0095】本発明における化学増感の条件としては、特に制限はないが、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0096】本発明においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属増感剤を併用することが好ましい。特に、金増感剤を併用することは好ましく、具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当り、 $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ モル程度を用いることができる。

【0097】本発明において、更に、硫黄増感剤を併用することも好ましい。具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチル尿素、アリルチオ尿素）、ローダニン類等の公知の不安定硫黄化合物が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ モル程度を用いることができる。

【0098】本発明において、更にセレン増感剤を併用することも好ましい。

【0099】例えば、特公昭44-15748号に記載の不安定セレン増感剤が好ましく用いられる。

【0100】具体的には、例えばコロイド状セレン、セレン尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、セレン尿素、テトラメチルセレン尿素）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N、N-ジメチルセレンベンズアミド）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン、セレンベンゾフェノン）、セレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ジエチルセ

ナイド）、セレンフォスフェート類（例えば、トリプロトリルセレンフォスフェート）、セレンカルボン酸およびエステル類、イソセレンシアネート類、の化合物が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-8}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いることができる。

【0101】本発明においては、更に、還元増感剤を併用することも可能であり具体的には、例えば塩化第1スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物（例えばジメチルアミンボラン）、シラン化合物、ポリアミン化合物、が挙げられる。

【0102】また、本発明においては、ハロゲン化銀溶剤の存在下で、テルル増感を行うのが好ましい。

【0103】具体的には、チオシアン酸塩（例えば、チオシアン酸カリウム）、チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3,021,215号、同3,271,157号、特公昭58-30571号、特開昭60-136736号等に記載の化合物、特に、例えば、3,6-ジチア-1,8オクタンジオール）、四置換チオ尿素化合物（例えば、特公昭59-11892号、米国特許第4,221,863号等に記載の化合物、特に、例えばテトラメチルチオ尿素）、更に、特公昭60-11341号に記載のチオン化合物、特公昭63-29727号に記載のメルカプト化合物、特開昭60-163042号に記載のメソイオン化合物、米国特許第4,782,013号に記載のセレンエーテル化合物、特開平2-118566号に記載のテルロエーテル化合物、亜硫酸塩等が挙げられる。特に、これらの中で、チオシアン酸塩、チオエーテル化合物、四置換チオ尿素化合物とチオン化合物は好ましく用いることができる。使用量としては、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ モル程度用いることができる。

【0104】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀が好ましい。

【0105】本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的 (regular) な結晶形を有するもの、また球状、板状などの変則的 (irregular) な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものである。また種々の結晶形の粒子の混合から成るものも使用できるが、規則的な結晶形を使用するのが好ましい。

【0106】本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもっている、均一な相から成っているもよい。粒子内部と表層とのヨード組成が異なる（特に内部のヨード含量の方が多い）から多重構造粒子も好ましい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子（例えばネガ型乳剤）でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子（例えば、内部潜像型乳剤、予めかぶらせた直接反転型乳剤）であってもよい。好ましくは、潜像が主として表面に形成されるような粒

子である。

【0107】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、厚みが0.5ミクロン以下、好ましくは0.3ミクロン以下で、径が好ましくは0.6ミクロン以上であり、平均アスペクト比が3以上の粒子が全投影面積の50%以上を占めるような平板粒子乳剤も好ましい。

【0108】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、統計学上の変動係数（投影面積を円近似した場合の直径で表わした分布において、標準偏差Sを平均直径dで除した値 $S/d$ ）が30%以下、とりわけ20%以下である単分散乳剤が特に、好ましい。また、乳剤を2種以上混合してもよい。

【0109】本発明に用いられる写真乳剤はピーグラフキデス (P. Glafkides) 著、シミー・エ・フイジーク・フォトグラフィック (Chimie et Physique Photographique) (ポールモンテル社刊、1967年)、ジー・エフ・ダフィン (G. F. Duffin) 著、フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー (Photographic Emulsion Chemistry) (フォーカルプレス刊、1966年)、ブイ・エル・ゼリクマン (V. L. Zelickman) ら著、マーキング・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン (Marking and Coating Photographic Emulsion) (フォーカルプレス刊、1964年) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0110】またこのハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物（例えば米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、同3,704,130号、同4,297,439号、同4,276,374号）、チオン化合物（例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号）、アミン化合物（例えば特開昭54-100717号）を用いることができる。

【0111】ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

【0112】本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポ

リビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き種々の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0113】ゼラチンとしては汎用の石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや日本科学写真協会誌 (Bull. Soc. Phot. Japan), No. 16, 30頁 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いても良く、また、ゼラチンの加水分解物を用いることができる。

【0114】本発明の感光材料は、写真感光層あるいはバック層を構成する任意の親水性コロイド層に無機あるいは有機の硬膜剤を含有せしめてもよい。例えば、クロム塩、アルデヒド塩（例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド）、N-メチロール系化合物（例えば、ジメチロール尿素）が具体例として挙げられる。活性ハロゲン化合物（例えば、2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン及びそのナトリウム塩）および活性ビニル化合物（例えば、1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール、1,2-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタン、ビス（ビニルスルホニルメチル）エーテルあるいはビニルスルホニル基を側鎖に有するビニル系ポリマー）は、ゼラチンなど親水性コロイドを早く硬化させ安定な写真特性を与えるので好ましい。N-カルバモイルピリジニウム塩類（例えば（1-モルホリノカルボニル-3-ピリジニオ）メタンスルホナート）やハロアミジニウム塩類（例えば、1-（1-クロロ-1-ピリジノメチレン）ピロリジニウム-2-ナフタレンスルホート）も硬化速度が早く優れている。

【0115】本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、一般式 (I) 以外のメチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核は、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレンアゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が複合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレンアゾール核、ベンズイミダゾール核、キ

ノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0116】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核としてピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0117】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベンゼン化合物（例えば米国特許第2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（例えば米国特許第3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許第3, 615, 613号、同3, 615, 641号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号に記載の組合わせは特に有用である。

【0118】本技術に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させるなどの目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンズチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

【0119】本発明のハロゲン化銀乳剤は、緑感性、赤感性又は赤外感性の乳剤層に使用することが好ましい。感度が異なり同一感色性の乳剤層が2以上である場合は、いずれの感度の乳剤層にも使用しうる。本発明の乳剤どうしを適宜必要に応じて混合使用することができる。本発明外の乳剤に本発明の乳剤を併用することもで

きる。本発明の効果を発現させるためには、モル比で本発明の乳剤を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、同一乳剤層で使用することが好ましい。

【0120】本発明のハロゲン化銀乳剤に併用しうる乳剤のハロゲン組成、粒子サイズ、晶癖、乳剤製造方法および分光増感の方法も、本発明の乳剤と同様に選択することができる。

【0121】本発明の感光材料は塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（例えば現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で一種以上の界面活性剤を含んでもよい。

【0122】本発明を用いて作られた感光材料は、フィルータ染料として、またはイラジェーションもしくはハレーション防止その他種々の目的のために親水性コロイド層中に水溶性染料を含有してもよい。このような染料として、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、アントラキノン染料、アゾ染料が好ましく使用され、この他にシアニン染料、アゾメチン染料、トリアリールメタン染料、フタロシアニン染料も有用である。油溶性染料を水中油滴分散他により乳化して親水性コロイド層に添加することもできる。

【0123】本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料に適用できる。

【0124】多層天然色カラー写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層および青感性乳剤層をそれぞれ少なくとも一つ有する。これらの層の配列順序は必要に応じて任意にえらべる。好ましい層配列は支持体側から赤感性、緑感性および青感性の順、青感層、緑感層および赤感層の順または青感性、赤感性および緑感性の順である。また任意の同じ感色性の乳剤層を感度の異なる2層以上の乳剤層から構成して到達感度を向上してもよく、3層構成としてさらに粒状性を改良してもよい。また同じ感色性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。ある同じ感色性の乳剤層の間に異なった感色性の乳剤層が挿入される構成としてもよい。高感度層特に高感度青感層の下に微粒子ハロゲン化銀などの反射層を設けて感度を向上してもよい。

【0125】赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが一般的であるが、場合により異なる組合わせをとることもできる。たとえば赤外感光性の層を組み合わせると擬似カラー写真や半導体レーザ露光用としてもよい。

【0126】本発明の写真材料には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

【0127】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同4, 022, 620号、

同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同1, 476, 760号に記載のものが好ましい。

【0128】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、例えば米国特許第4, 310, 619号、同4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4, 500, 630号、同4, 540, 654号に記載のものが特に好ましい。

【0129】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、例えば米国特許第4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 296, 200号、同2, 369, 929号、同2, 801, 171号、同2, 772, 162号、同2, 895, 826号、同3, 772, 002号、同3, 758, 308号、同4, 334, 011号、同4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、米国特許第3, 446, 622号、同4, 333, 999号、同4, 451, 559号、同4, 427, 767号、欧州特許第161, 626A号に記載のものが好ましい。

【0130】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、例えばリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。

【0131】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、例えば米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0132】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同4, 080, 211号、同4, 367, 282号、英国特許第2, 102, 173号等に記載されている。

【0133】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4, 248, 962号

に記載されたものが好ましい。

【0134】現像時に画像状に造核状もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、例えば英国特許第2, 097, 140号、同2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0135】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、例えば米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同4, 338, 393号、同4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-1850950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物もしくはDIRカプラー放出カプラー、欧州特許第173302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カプラー等が挙げられる。

【0136】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0137】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。

【0138】水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェートとトリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン)、アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-*t*-*tert*-アミルフェノール)、脂肪族カルボン酸エステル類(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(例えば、N, N-ジブチル-2

ーブトキシ-5-tert-オクチルアニリン)、炭化水素類(例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソプロピルナフタレン)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0139】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同2,541,230号などに記載されている。

【0140】本発明の写真感光材料において、写真乳剤層その他の層は、写真感光材料に通常用いられているプラスチックフィルム、紙、布などの可撓性支持体またはガラス、陶器、金属などの剛性の支持体に塗布される。可撓性支持体として有用なものは、硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成または合成高分子から成るフィルム、バライタ層または $\alpha$ -オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等を塗布またはラミネートした紙等である。支持体は染料や顔料を用いて着色されてもよい。遮光の目的で黒色にしてもよい。これらの支持体の表面は一般に、写真乳剤層等との接着をよくするために、下塗処理される。支持体表面は下塗処理の前または後に、グロー放電、コロナ放電、紫外線照射、火焰処理などを施してもよい。

【0141】写真乳剤層その他の親水性コロイド層の塗布には、たとえばディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法などの公知の種々の塗布法を利用することができる。必要に応じて例えば米国特許第2,681,294号、同2,761,791号、同3,526,528号および同3,508,947号に記載された塗布法によって、多層を同時に塗布してもよい。

【0142】本発明の種々のカラーおよび白黒の感光材料に適用することができる。例えば一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパー、カラー拡散転写型感光材料および熱現像型カラー感光材料を代表例として挙げることができる。リサーチ・ディスクロージャーNo.17123(1978年7月)などに記載の三色カプラー混合を利用することにより、または米国特許第4,126,461号および英国特許第2,102,136号などに記載された黒発色カプラーを利用すること

により、X線用などの白黒感光材料にも本発明を適用できる。リスフィルムもしくはスキャナーフィルムなどの製版用フィルム、直医、間接医療用もしくは工業用のX線フィルム、撮影用ネガ白黒フィルム、白黒印画紙、COM用もしくは通常マイクロフィルム、銀塩拡散転写型感光材料およびプリントアウト型感光材料にも本発明を適用できる。

【0143】本発明の写真要素をカラー拡散転写写真法に適用するときには、剥離(ピールアパート)型あるいは特公昭46-16356号、同48-33697号、特開昭50-13040号および英国特許第1,330,524号に記載されているような一体(インテグレート)型、特開昭57-119345号に記載されているような剥離不要型のフィルムユニットの構成をとることができる。

【0144】上記いずれの型のフォーマットにおいても中和タイミング層によって保護されたポリマー酸層を使用することが、処理温度の許容幅を広くする上で有利である。カラー拡散転写写真法に使用する場合も、感材中のいずれの層に添加して用いてもよいし、あるいは、現像液成分として処理液容器中に封じ込めて用いてもよい。

【0145】本発明の感光材料には種々の露光手段を用いることができる。感光材料の感度波長に相当する幅射線を放射する任意の光源を照明光源または書き込み光源として使用することができる。自然光(太陽光)、白熱電灯、ハロゲン原子封入ランプ、水銀灯、蛍光灯およびストロボもしくは金属燃焼フラッシュバルブなどの閃光光源が一般的である。

【0146】紫外から赤光域にわたる波長域で発光する、気体、染料溶液もしくは半導体のレーザー、発光ダイオード、プラズマ光源も記録用光源に使用することができる。また電子線などによった励起された蛍光体から放出される蛍光面(例えばCRT)、液晶(LCD)やランタンをドープしたチタンジルコニウム酸鉛(PLZT)などを利用したマイクロシャッターアレイに線状もしくは面状の光源を組み合わせた露光手段も使用することができる。必要に応じて色フィルターで露光に用いる分光分布を調整できる。

【0147】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物は好ましく使用され、その代表例として例えば3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンおよびこれ



らの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらのジアミン類は遊離状態よりも塩の方が一般に安定であり、好ましく使用される。

【0148】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物、沃化物、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシアミンまたは亜硫酸塩のような保恒剤、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、西独特許出願（OLS）第2,622,950号に記載の酸化防止剤などを発色現像液に添加してもよい。

【0149】反転カラー感光材料の現像処理では、通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などの公知の黒白現像薬を単独あるいは組み合わせる用いることができる。

【0150】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後、漂白定着処理する処理方法でもよい。漂白剤としては例えば鉄（III）、コバルト（III）、クロム（VI）、銅（II）などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてのフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（III）もしくはコバルト（III）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩；マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄（III）塩、ジエチレントリアミン五酢酸鉄（III）塩および過硫酸塩は迅速処理と環境汚染の観点から好ましい。さらにエチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても特に有用である。

【0151】漂白液、漂白定着液およびそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次に明細に記載されてい

る：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-7418号、同53-65732号、同53-72623号、同53-95630号、53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載されている如きチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリエチレンオキサイド類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号および同58-163940号記載の化合物および沃素、臭素イオンも使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0152】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物チオ尿素類、多量の沃化物等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的である。漂白定着液や定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

【0153】漂白定着処理もしくは定着処理の後には、通常、水洗処理及び安定化処理が行なわれる。水洗処理工程及び安定化工程には、沈澱防止や、節水の目的で、各種の公知化合物を添加しても良い。例えば沈澱を防止するためには、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機アミノポリカルボン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種のバクテリアや藻やカビの発生を防止する殺菌剤や防バイ剤、マグネシウム塩やアルミニウム塩ビスマス塩に代表される金属塩、あるいは乾燥負荷やムラを防止するための界面活性剤、及び各種硬膜剤を必要に応じて添加することができる。あるいはウエスト著フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング誌（L. E. West, Phot. Sci. Eng.）、第6巻、344～359頁（1965）等に記載の化合物を添加しても良い。特にキレート剤や防バイ剤の添加が有

効である。

【0154】水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。更には、水洗工程のかわりに特開昭57-8543号記載のような多段向流安定化処理工程を実施してもよい。本工程の場合には2~9槽の向流浴が必要である。本安定化浴中には前述の添加剤以外に画像を安定化する目的で各種化合物が添加される。例えば膜pHを調整する(例えばpH3~9)ための各種の緩衝剤(例えば、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリ、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸を組み合わせて使用)やホルマリンなどのアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、必要に応じてキレート剤(例えば、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸、有機ホスホン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸)、殺菌剤(例えば、ベンゾイソチアゾリノン、イソチアゾロン、4-チアゾリンベンズイミダゾール、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾール)、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を二種以上併用しても良い。

【0155】また、処理後の膜pH調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加するのが好ましい。

【0156】また撮影用カラー感材では、通常行なわれている定着後の(水洗-安定)工程を前述の安定化工程および水洗工程(節水处理)におきかえることもできる。この際、マゼンタカプラーが2当量の場合には、安定浴中のホルマリンは除去しても良い。

【0157】本発明の水洗及び安定化処理時間は、感材の種類、処理条件によって相違するが通常20秒~10分であり、好ましくは20秒~5分である。

【0158】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化および迅速化の目的でカラー現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、カラー現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。

【0159】例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo.14850号および同15159号記載のシツフ塩基型化合物、同13924号記載のアルド化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物をはじめとして、例えば特開昭56-6235号、同56-16133号、同56-59232号、同56-67842号、同56-83734号、同56-83735号、同56-83736号、同56-89735号、同56-81837号、

同56-54430号、同56-106241号、同56-107236号、同57-97531号および同57-83565号に記載の各種塩タイプのプレカーサーをあげることができる。

【0160】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、カラー現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、同57-211147号、同58-50532号、同58-50536号、同58-50533号、同58-50534号、同58-50535号および同58-115438号などに記載されている。

【0161】本発明における各種処理液は10℃~50℃において使用される。33℃ないし38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行なってもよい。

【0162】各種処理浴内には必要に応じて、ヒーター、温度センサー、液面センサー、循環ポンプ、フィルター、浮きブタ、スクイジーなどを設けても良い。

【0163】また、連続処理に際しては、各処液の補充液を用いて、液組成の変動を防止することによって一定の仕上がりが得られる。補充量は、コスト低減などのため標準補充量の半分あるいは半分以下に下げることでもできる。

【0164】本発明の感光材料がカラーペーパーの場合にはきわめて一般的に、また撮影用カラー写真材料である場合も必要に応じて漂白定着処理することができる。

【0165】以下に本発明の具体例を示す。

【0166】

【実施例】

実施例1

75℃に保った臭化カリウム0.35gとゼラチン40gを含むpH5.0の水溶液1リットルに攪拌しながら、硝酸銀水溶液(AgNO<sub>3</sub>18g)と臭化カリウム水溶液(KBr12.7g)を20分間かけて同時に添加した。次に、硝酸銀水溶液(AgNO<sub>3</sub>156g)と沃化カリウムと臭化カリウムの混合水溶液(6.1g+196g/リットル)とを20分間かけて、添加流量の最終速度が初速度5.4倍になる流量加速法で同時に添加し、その間銀電位を飽和カロメル電極に対し-25mVに保った。

【0167】粒子形成終了後、通常のプロキュレーション法で脱塩・水洗したあと、ゼラチンと水を加え、pHを6.3、pAgを8.3に合わせた。得られた沃臭化銀乳剤は、沃化銀含量が約2モル%で、粒子直径が0.49μm、粒子直径の変動係数が9.5%の単分散八面

体乳剤である。

【0168】この乳剤を4部に分けたあと、60℃に昇温し、各々に硫黄増感剤(S)をチオ硫酸ナトリウムを $1.2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmA)、セレン増感剤(Se)N, N-ジメチルセレノウレアを $0.9 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmB)、および、化7~化21に示す化合物から選ばれたテルル増感剤(Te)10を $3.6 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(FnC)15を $4.8 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmD)、23を $4.8 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmE)、62を $1.2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmF)、39を $1.2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg(EmG)、加え、60分間熟成した。

【0169】そのあと、各乳剤を更に小分けして、本発明の色素1-2を $1.5 \times 10^{-4}$ モル/モルAgずつ添加し、ゼラチン、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン、ポリスチレンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、を加えて、下塗層を有するトリアセチルセルロース

フィルム支持体上に、ゼラチン、ポリメチルメタクリレート粒子、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩を含む保護層と共に同時押し出し法で塗布した。

【0170】これらの試料に、ハロゲン化銀の固有感度の測定用には、419nmの干渉フィルターを、分光感度の測定用には、富士写真フィルム(株)製イエローフィルターSC-50フィルターを用い、センシトメトリ用露光(1秒)を光学楔を介して与えたあと、コダック処方D-19現像液で、20℃で10分間現像したあと常法により、停止、定着、水洗、乾燥し、濃度測定した。

【0171】相対感度は、カブリ値+0.2の光学濃度を得るのに必要な露光量の逆数の相対値で表わし、固有感度は試料1の値を、分光感度は試料の値を各々100とした。

【0172】

【表1】

試料	乳剤名	本発明の化合物(I)	固有感度(419nm)	分光感度(SC-50)	
1	Em A (S)	—	100 (基準)	—	参考
2	" B (Se)	—	158	—	"
3	" C (Te)	—	132	—	"
4	" D (Te)	—	112	—	"
5	" E (Te)	—	122	—	"
6	" F (Te)	—	138	—	"
7	" G (Te)	—	132	—	"
11	Em A (S)	I - 2	60	100 (基準)	比較
12	" B (Se)	"	86	135	"
13	" C (Te)	"	98	152	本発明
14	" D (Te)	"	84	132	"
15	" E (Te)	"	93	141	"
16	" F (Te)	"	102	164	"
17	" G (Te)	"	96	152	"

表1より明らかなように、色素のないときは、テルル増感は硫黄増感より高感度であるが、セレン増感にやや劣る。

【0173】しかるに、本発明の色素が添加されたときは、硫黄増感はもとよりセレン増感をもはるかにしのぎうる高い分光感度をもつという驚くべき結果が得られた。

【0174】これは、固定感度の結果から判るように、

色素による固有感度の低下がテルル増感は、硫黄やセレン増感に比べ、著しく小さいという予想外の結果のためであった。

【0175】実施例2

75℃に保った臭化カリウム0.05gとゼラチン30gを含み、硝酸でpH2に保った水溶液1リットルに攪拌しながら、硝酸銀水溶液(1M)75mlと、臭化カリウム水溶液(1M)とを同時に、銀電位を飽和カロメ

ル電極に対し0mVに保ちながら4分間で添加した。

【0176】その後、更に、硝酸銀水溶液（1M）675mlと臭化カリウム水溶液（1M）とを、銀電位を-30mVに保ちながら36分間で同時に添加した。

【0177】粒子形成終了後、通常のプロキュレーション法で脱塩、水洗したあと、ゼラチンと水を加え、pHを6.4、pAgを8.6に調整した。

【0178】得られた臭化銀乳剤は、粒子直径が0.25μm、粒子直径の変動係数が11%の単分散8面体乳剤である。

【0179】この乳剤を2分したあと、60℃に昇温し、一方には塩化金塩（ $1.6 \times 10^{-5}$ モル/モルAg）、チオシアン酸カリウム（ $2 \times 10^{-3}$ モル/モルAg）およびチオ硫酸ナトリウム（ $2.4 \times 10^{-5}$ モル/モルAg）と、N、N-ジメチルセレンウレア（ $8 \times 10^{-6}$ モル/モルAg）で硫黄-セレン-金増感し（乳剤H）、もう一方には、同量の塩化金酸とチオシアン酸カリウムおよび、テルル増感剤62（ $1.6 \times 10^{-5}$ モル/モルAg）と、チオ硫酸ナトリウム（ $1.6 \times 10^{-5}$ モル/モルAg）とN、N-ジメチルセレンウレア（ $8 \times 10^{-6}$ モル/モルAg）で、テルル-硫黄-セレン-金増感し（乳剤I）、各々本発明の色素を添加しないときの感度が同じになるように熟成時間を調整した。

【0180】その後、さらに各々を小分けして本発明の色素を、下記「表2」に示す如く加え次いで、マゼンタカプラー；3-〔3-〔2-（2，4-ジ-tert-

アミルフェノキシ）ブチルアミノ〕ベンゾイルアミノ〕-1-（2，4，6-トリクロロフェニル）ピラリン-5-オン

オイル；トリクレジルフォスフェート

安定剤；4-ヒドロキシ-6-メチル-1，3，3a，7-тетラザインデン

カブリ防止剤；1-（m-スルホフェニル）-5-メルカプトテトラゾールモノナトリウム塩

塗布助剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

硬膜剤；1，2-ビス（ビニルスルホンアセチルアミノ）エタン

防腐剤；フェノキシエタノール

を添加し、ゼラチン保護層と共に下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に同時押し出し法で塗布した。

【0181】これらの試料を試料20、21は419nmの干渉フィルターを、試料22～29、イエローフィルター（SC-50フィルター）を介し、光楔下で露光（1/100秒）し、下記の現像処理を行なった。写真感度は、カブリ値+0.5の光学濃度を得るのに必要な露光量の逆数の相対値で表し、固有感度は試料20の値を100とし、分光感度は乳剤Hを各々100として表わした。

【0182】

【表2】

試料	乳剤名	本発明の化合物（1）	固有感度（419nm）	
20	Em H	—	100（基準）	参考
21	Em I	—	100	"
試料	乳剤名	本発明の化合物（添加量モル/モルAg）	分光感度（SC-50）	
22	Em H	1-2（ $2 \times 10^{-4}$ ）	100（基準）	比較
23	Em I	" "	109	本発明
24	Em H	1-7（ $8 \times 10^{-4}$ ）	100（基準）	比較
25	Em I	" "	114	本発明
26	Em H	1-15（ $2 \times 10^{-4}$ ）	100（基準）	比較
27	Em I	" "	135	本発明
28	Em H	1-19（ $2 \times 10^{-4}$ ）	100（基準）	比較
29	Em I	" "	138	本発明

ここで用いた現像処理は下記の条件で行った。

(処理方法)

工程	処理時間	処理温度
発色現像	2分45秒	38℃
漂 白	3分00秒	38℃
水 洗	30秒	24℃

定 着	3分00秒	38℃
水洗 (1)	30秒	24℃
水洗 (2)	30秒	24℃
安 定	30秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

次に処理液の組成を記す。

(発明現像液)

(単位 g)

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
沃化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ]	
-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 リットル
pH	10.05

(漂白液)

(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0
エチレンジアミン四酢酸第二ナトリウム塩	10.0
3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.08
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水 (27%)	6.5 ミリリットル
水を加えて	1.0 リットル
pH	6.0

(定着液)

(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5
亜硫酸アンモニウム	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)	290.0 ミリリットル
水を加えて	1.0 リットル
pH	6.7

(安定液)

(単位 g)

p-トルエンスルフィオン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	
(平均重合度 10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 リットル
pH	8.5

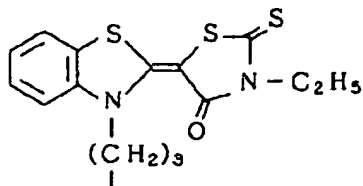
表2より明らかな様に、本発明の色素を添加しないとき乳剤Hと乳剤Iの491nmでの感度はほぼ同じであるが、本発明の色素を添加したときの分光感度は、テルル増感を用いた乳剤Iの方が高いという好ましい結果が得られた。

【0183】また本発明の一般式(I)において、m=0に相当するメロシアニン色素である下記「化27」に

示す化合物(A)を $8 \times 10^{-4}$ モル/モルAg、EmHとEmIに

【0184】

【化27】



添加して、同様の処理(4Na、露光は白色光で行った)を行なったところ、EmHとEmIの感度は同じであった。

【0185】すなわち、色素による固有感度の低下がほとんど見られない $m=0$ に相当する色素では、本発明の効果は得られず、固有感度の低下がある $m$ が1~3の化合物で初めて本発明の効果が発現される。

#### 【0186】実施例3

ゼラチン72gとNaCl;16gとを含有する水溶液8Lへ、AgNO<sub>3</sub>;1kgを含む水溶液と、KBr;161gとNaCl;265gとを含む水溶液とを同時に52℃で32分間添加し、平均粒子サイズが約0.3 $\mu$ mの塩臭化銀乳剤(Br23mol%)を調製した。この時前半の10分間に、塩化ロジウムとK<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>とを各々 $5 \times 10^{-7}$ モル/モルAgとなるように添加した。

【0187】次に、通常のプロキュレーション法により可溶性塩類を脱塩、水洗したあと、ゼラチン、水を加えて、pHを6.0、pAgを7.5に調整した。

【0188】この乳剤を小分けしたあと、60℃に昇温し硫黄増感剤;チオ硫酸ナトリウム( $1.8 \times 10^{-5}$ モ

ル/モルAg;乳剤J)、セレン増感剤;N,N-ジメチルセレノウレア( $1.2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg;乳剤K)、またはテルル増感剤;試料12( $3.6 \times 10^{-5}$ モル/モルAg;乳剤L)を加えて、本発明の色素を添加しないときの349nmでの感度が同じになるように化学増感を施した。

【0189】次いで、ゼラチン、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、フェノキシエタノール、ハイドロキノン、ポリエチルアクリレートラテックス、2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタンを添加し、ポリエチレンテレフタレート支持体上に、ゼラチン、ポリメチルメタクリレート、コロイダルシリカ、ポリエチルアクリレートラテックス、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む保護層とともに同時押し出し法で塗布し試料を得た。

【0190】こうして得られた試料を349nmの干渉フィルター又は、イエローフィルターを介して光楔下で露光(1/1000秒間)したあと、富士写真フィルム(株)製現像液LD-835で38℃で20分間現像し、同社製定着液LF-308で36℃で20秒間定着したあと、水洗、乾燥しセンチメートルを行なった。

【0191】写真感度は、カブリ値+2.0の光学濃度を得るのに必要な露光量の逆数の相対値で表し、固有感度(349nm)は試料30のを、分光感度は下記「表3」に示す試料33と36のを各々100とした。

#### 【0192】

【表3】

試料	乳 剤	本 発 明 の 化 合 物	固 有 感 度 (349nm)	
30	乳 剤 J	—	100 (基準)	参 考
31	" K	—	105	"
32	" L	—	100	"
試料	乳 剤	本 発 明 の 化 合 物 (添加量モル/モルAg)	分 光 感 度 (SC-50)	
33	乳 剤 J	1-8 ( $3.6 \times 10^{-7}$ )	100 (基準)	比 較
34	" K	" "	112	"
35	" L	" "	124	本 発 明
36	乳 剤 J	1-20 ( $9 \times 10^{-6}$ )	100 (基準)	比 較
37	" K	" "	117	"
38	" L	" "	166	本 発 明

表3より明らかなように、本発明の色素が添加されないときの感度がほぼ同じであるとき、本発明の色素を添加したときの分光感度は、テルル増感を用いた乳剤Lが最

も高いという好ましい結果が得られた。

#### 【0193】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、テル

ル増感とメロシアン色素により感度が高められた高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小島 哲郎  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内